

Estudo de Materiais Nanométricos por Difração de Elétrons e PDF

Orientador responsável: Jefferson Bettini

Laboratório Nacional de Nanotecnologia

1. Introdução.

Materiais nanoestruturados e amorfos possuem diferentes propriedades quando comparados com a mesma espécie na forma *bulk* cristalino. Essas diferenças estão altamente relacionadas com as possíveis condições de síntese e processamento que podem ser submetidas. Existem algumas técnicas para caracterização de nanomateriais, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão ou difração de raio X em pó, entretanto o processamento deste último, através do método Rietveld, falha quando os materiais diminuem muito seu tamanho (abaixo de 10 nm). A técnica de “*pair distribution function*” (PDF), obtida a partir dos dados de difração de raio X ou de nêutrons tornou-se uma alternativa para análise estrutural desses materiais. A desvantagem atrelada a esses métodos está na necessidade do uso de uma fonte de raio X de alta energia, geralmente disponível somente em laboratórios de luz síncrotron, ou uma fonte de espalhamento de nêutrons. Desta maneira, surge a possibilidade da obtenção do PDF a partir da difração de elétrons, usando um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Vantagens atreladas ao seu uso estão na possibilidade de mudança de seus parâmetros e na possibilidade de alternar entre o modo de imagem e difração, podendo-se escolher qual área da amostra será medida. Desta forma, ao longo de 2018 foi desenvolvido um protocolo inicial para obtenção da função de distribuição de pares (PDF), a partir de padrões difração de elétrons utilizando a microscopia eletrônica de transmissão do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME/LNNano). Ao final do desenvolvimento, este protocolo foi aplicado no estudo de nanopartículas de Óxido de Zircônia gerando um artigo [1]. Contudo, o protocolo necessita ser otimizado, pois vários parâmetros ainda precisam ser estudados durante a aquisição da difração de elétrons e processamento dos mesmos. Após a

otimização do protocolo, este será testado no estudo de nanopartículas desenvolvidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia.

2. Estado da arte.

A função de distribuição de pares (PDF) tem suas principais aplicações para materiais amorfos e nanopartículas principalmente utilizando difração de Raios-X e nêutrons. Neste sentido, muitos programas e metodologias já foram estabelecidas e aplicadas para diferentes materiais [2-4] por estas técnicas. Contudo, a função de distribuição de pares obtida por difração de elétrons está ainda no começo quando comparada com difração de Raios-X e nêutrons. Por exemplo, no começo deste ano mais um software foi lançado para analisar PDF por difração de elétrons, indicando que há ainda vários pontos a serem estudados para a otimização do PDF por difração de elétrons. O melhor entendimento dos parâmetros que afetam a obtenção do PDF por difração de elétrons é fundamental para o Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME/LNNano) atingir o estado da arte nesta técnica.

3. Objetivos e Metodologia

Os objetivos deste projeto podem ser divididos da seguinte forma: 1) aprender a processar os padrões de elétrons para obtenção do PDF, 2) comparar os resultados com os três diferentes programas disponíveis para este processamento 3) otimização do protocolo de rotina para obter padrões de difração de elétrons; 4) comparar este protocolo entre os três diferentes microscópios eletrônicos de transmissão que o LME/LNNano possui. 5) otimizar este protocolo para cada microscópio se necessário 6) aplicar o protocolo otimizado no estudo de nanopartículas desenvolvidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia. Os objetivos serão realizados dentro do seguinte cronograma.

Objetivos	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
1	X			
2	X	X		
3		X		
4		X	X	
5			X	X
6			X	X

Cronograma de realização das atividades/objetivos

A metodologia será adequada e ajustada para atingir os objetivos citados, a obtenção dos padrões de difração será realizada pelo pesquisador responsável ou pelos especialistas do laboratório de microscopia eletrônica, para os processamentos serão utilizados os softwares SUEPDF, eRDF e ePDFtools, a otimização dos protocolos envolverá a comparação do PDFs obtidos para uma amostra padrão de Ouro, aonde serão variados parâmetros relativos a iluminação do feixe de elétrons sobre a amostra e a aquisição das imagens de difração de elétrons, a comparação será realizada entre os microscópios JEOL JEM 2100, JEOL JEM 2100F e Titan Cubed, os quais tem resoluções e câmeras diferentes. Por fim, a técnica de PDF será aplicada no estudo de nanopartículas desenvolvidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia.

4. Referências.

- [1] Decreasing Nanocrystal Structural Disorder by Ligand Exchange: An Experimental and Theoretical Analysis, Schleder, GR; Azevedo, GM; Nogueira, IC; Rebelo, QHF; Bettini, J; Fazzio, A; Leite, ER; JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS, 10, 7, 1471 (2019).
- [2] Direct observation of a transverse vibrational mechanism for negative thermal expansion in Zn(CN)₂: An atomic pair distribution function analysis, Chapman, KW; Chupas, PJ and Kepert, CJ, Journal of the American Chemical society, 127, 44, 15630 (2005) DOI: 10.1021/ja055197f.

- [3] Nanoscale structural order from the atomic pair distribution function (PDF): There's plenty of room in the middle, Billinge, SJL, Journal of Solid State Chemistry, 181, 7, 1695 (2008) DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.046.
- [4] Lattice dynamics and correlated atomic motion from the atomic pair distribution function, Jeong, IK; Heffner, RH; Graf, MJ; Billinge, SJL; Physical Review B, 67, 10, 104301 (2008) DOI: 10.1103/PhysRevB.67.104301.
- [5] ePDF tools, a processing and analysis package of the atomic pair distribution function for electron diffraction, Shi, HL; Luo, MT and Wang, WZ, Computer Physics Communications, 238, 295-301 (2019), DOI: 10.1016/j.cpc.2018.11.019.